Münster.1933.№ /

Phil. Diss.

Über die Schwefelung des Eisens durch Schwefelwasserstoff und die dabei auftretenden Gleichgewichte (550-1080°).

40

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde der Hohen Philosophischen und Naturwissenschaftlichen Fakultät der Westfälischen Wilhelms-Universität

zu

Münster i. W.

Vorgelegt von

Lorenz Bierner aus Freising.

Tag der mündlichen Prüfung: 7. Juli 1931.

Dekan:
Prof. Dr. Richard Schmidt.

Referent:
Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Rudolf Schenck.

Dortmund 1932.
Stahldruck Dortmund.

Über die Schwefelung des Eisens durch Schwefelwasserstoff und die dabei auftretenden Gleichgewichte (550-1080°).

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde der Hohen Philosophischen und Naturwissenschaftlichen Fakultät der Westfälischen Wilhelms-Universität

zu

Münster i. W.

Vorgelegt von

Lorenz Bierner aus Freising.

Tag der mündlichen Prüfung: 7. Juli 1931.

Dekan:
Prof. Dr. Richard Schmidt.

Referent:
Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Rudolf Schenck.

Dortmund 1932.
Stahldruck Dortmund.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen lieben Eltern!

Über die Schwefelung des Eisens durch Schwefelwasserstoff und die dabei auftretenden Gleichgewichte

(550—1080°).

Von Lorenz Bierner.

Den nachstehenden Gleichgewichtsuntersuchungen liegt die Reaktionsgleichung

$$Fe + H_2S \rightleftarrows FeS + H_2$$

zugrunde. Ziel der Arbeit war es, für verschiedene Temperaturen zwischen 550° und 1080° die Gleichgewichtslagen der Reaktion zu ermitteln, d. h. das Verhältnis der Konzentrationen von Schwefelwasserstoff und Wasserstoff nach Einstellung des Gleichgewichtszustandes mit dem Bodenkörper durch Analyse zu erfassen; weiterhin sollte ein Beitrag zur Klärung der Löslichkeitsverhältnisse von Eisenmonosulfid in Eisen und von Schwefel bezw. höheren Sulfiden in Eisenmonosulfid oder einer etwaigen Mischkristallbildung geliefert werden. Eine Löslichkeit von Schwefel in metallischem Eisen besteht nach P. Oberhoffer[1]) im untersuchten Temperaturgebiet nicht. Ueber das Zustandsdiagramm Eisen-Schwefel liegen nur einige Arbeiten vor.

Genau wurde das System Eisen-Eisensulfid erstmalig von W. Treitschke und G. Tammann[2]) bearbeitet. Die Autoren entwickelten aus der Thermoanalyse von Laboratoriumschmelzen ein Gleichgewichtsdiagramm, das beim Schmelzpunkt des Eisens eine teilweise Mischbarkeit der beiden Komponenten zeigt. Bei 970° tritt ein Minimum mit 85% Eisensulfid auf.

K. Friedrich[3]) erklärt die Unregelmäßigkeiten des Diagramms von Treitschke und Tammann durch die Anwesenheit von Sauerstoff; er konnte die von den genannten Autoren beobachtete Schichtenbildung bei 1400°, das Auftreten größerer Mischkristallfelder bei den Endgliedern, sowie das Zusammenfallen der beiden Umwandlungspunkte des Eisens in seinen Legierungen mit Eisensulfid nicht feststellen.

R. Löbe und E. Becker[4]) suchten diese Widersprüche zu klären. Sie stellten an Schmelzen mit sehr reinem Eisensulfid, denen Eisen zugesetzt wurde, fest, daß Eisensulfid keinen Einfluß auf die Umwandlungspunkte des Eisens ausübt.

M. H. Pélabon[5]) machte erstmalig den Versuch, die Beziehungen zwischen Eisen, Eisensulfid und Schwefel durch Untersuchung der Gasgleichgewichte zu klären. Er hielt das Gleichgewichtssystem in einer zugeschmolzenen Glasröhre längere Zeit auf konstanter Temperatur. Das Reaktionsgemisch wurde, um den Gleichgewichtszustand in der Gasphase festzuhalten, nach dem Herausziehen aus dem Bade durch Herumwirbeln des Glasgefäßes an einem daran befestigten Eisendraht sehr schnell auf Zimmertemperatur abgeschreckt, das Glasgefäß unter Quecksilber geöffnet und das Gasgemisch analysiert. Selbst bei sehr rascher Abkühlung tritt aber zweifellos bei diesem Verfahren eine ziemlich beträchtliche Verschiebung des Gasgleichgewichtes ein, da die Reaktionsgase in Berührung mit der festen Phase bleiben.

K. Jellinek und J. Zakowski[6]) untersuchten im Rahmen einer größeren Arbeit über die Affinität der Metalle zum Schwefel das Reaktionsgleichgewicht Eisensulfid — Wasserstoff mit Hilfe einer dynamischen Methode, indem sie Wasserstoff sehr langsam über Eisensulfid strömen ließen und das austretende Gas analysierten. Sie stellten fest, daß der Quotient aus den gefundenen Volumina Schwefelwasserstoff und Wasserstoff mit steigender Temperatur immer kleiner wird, und errechneten zwischen 730°—910° und 910°—1100° Wärmetönungen von — 10,24 Cal. bezw. — 10,56 Cal.

In vorliegender Arbeit wurde das System Eisen — Schwefel durch Analyse der Gasgemische und der dazugehörigen Bodenkörper untersucht. Es wurden bezüglich des Aufbaues der Arbeit sowie in der Anordnung der Apparatur die Angaben aus den Veröffentlichungen von R. Schenck[7]) und Mitarbeitern über „Gleichgewichtsuntersuchungen über die Reduktions-, Oxydations- und Kohlungsvorgänge beim Eisen“ benutzt.

Apparatur.

Da die Gleichgewichtslage des genannten Systems von der Temperatur abhängig ist, mußte im eigentlichen Reaktionsraum, d. h. über die ganze Länge des Schiffchens, gleiche Temperatur herrschen. Die verwendeten Tonerdeschiffchen waren 10 cm lang; das Heizrohr mußte daher für eine Länge von mindestens 15 cm konstante Temperatur haben. Die Unregelmäßigkeiten der Stromspannung für die Ofenbeheizung wurden durch eine Reglermaschine bis auf Schwankungen von einigen Volt ausgeglichen. Die Wärmekapazität des Ofens wurde durch große Dimensionierung und sehr gute Isolierung erhöht; er erhielt dadurch ein so großes Trägheitsmoment, daß die dauernden, aber kurzen Stromstöße keine Temperaturschwankungen hervorriefen. Als Heizrohr diente ein 2 mm starkes, einseitig geschlossenes Eisenrohr von 550 mm Länge und 75 mm lichter Weite; es wurde mit einem Glimmermantel abgedeckt und darauf ein Chromnickelband gewickelt, welches in Porzellanösen eingezogen war; vor dem offenen Rohrende wurde die Wicklung doppelt gelegt, um den dort herrschenden Temperaturabfall auszugleichen. An Stelle des einseitig offenen Rohres wurde später aus Zweckmäßigkeitsgründen ein beidseitig offenes Heizrohr verwendet, dessen Chromnickelbandwicklung an beiden Enden des Rohres aus bereits angeführten Gründen verdoppelt war. Das gewickelte Heizrohr wurde zentrisch in ein Chamotterohr von 320 mm Durchmesser eingeführt und in den Zwischenraum magnesia usta eingestampft, das Ganze mit Sterchamolsteinen und Kieselgur in einen Kasten aus Eisenblech (700 × 650 × 400) eingepackt und mit einem verschraubbarem Deckel verschlossen (Abb. 1).

Wie aus nachstehenden Kurven (Abb. 2) zu ersehen ist, genügte der Ofen den angestrebten Richtlinien. Die Temperaturen wurden mit einem Nickel-Nickelchrom-Thermoelement bei einer Genauigkeit von 0,25° C durch Verschieben der Heißlötstelle des Thermoelements im Heizrohr längs der Reaktionsrohre gemessen, wobei das Thermoelement immer in gleichem Abstand von der Heizrohrwand gehalten wurde. Die Kurven zeigen die Temperaturen in Millivolt in Abhängigkeit von der Verschiebung der Heißlötstelle des Thermoelements im Heizrohr.

Der Ofen hatte den Nachteil einer langen Anheizdauer und verursachte auch bei der Umstellung auf eine andere Temperatur erheb-

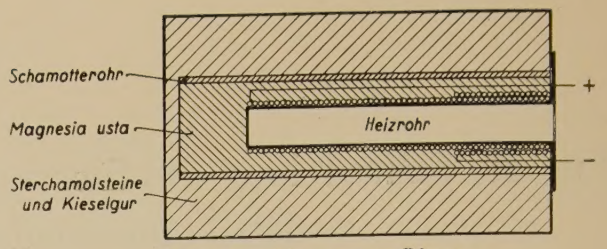


Abb. 1. Schema des Ofens.

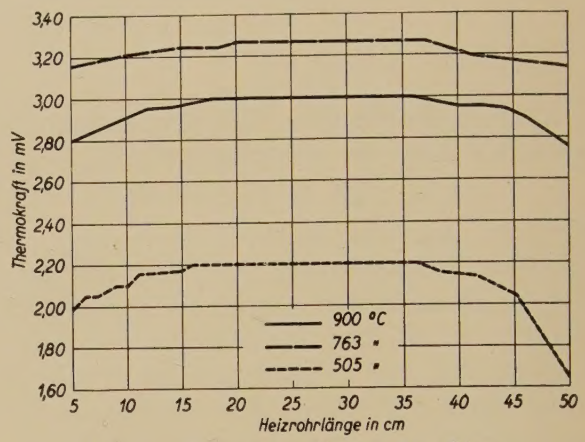


Abb. 2. Temperatur-Kurven des Ofens.

liche Zeitverluste. Nach Einbau eines modernen Regleraggregates, das die Spannung mit ganz geringen Schwankungen konstant auf 110 Volt hielt, wurden die Versuche in einem Ubbelohdeofen mit konstantem Heizraum von 15 cm durchgeführt.

In dem Heizraum des Ofens (Abb. 3) lagen nebeneinander zwei Pythagorasrohre (8 mm l. W.) von 1000 mm Länge und ein Quarzrohr mit dem Thermoelement. Die drei Rohre wurden an den Enden durch Asbestpropfen festgehalten. Ueber dem mit dem Bodenkörper gefüllten Tonerdeschiffchen (100 mm lang, 6 mm breit, 4 mm tief) lag die Heißlötstelle. In den Enden der Reaktionsrohre waren Glasschliffe mit Picëin eingekittet, an die sich Quecksilberkapillarhähne anschlossen, welche die Reaktionsräume nach beiden Seiten begrenzten. Nach der rechten Seite hin folgten für jeden Reaktionsraum ein Quecksilbermanometer, um den in den Reaktionsräumen herrschenden Druck zu überwachen; ein weiterer Glashahn trennte die Manometer und Reaktionsräume von der übrigen Apparatur. Ein zweites Manometer diente zur Ueberwachung der Apparatur auf Hochvakuum und zur Ermittlung des Druckes, mit dem die Gase in die Reaktionsräume eintraten. Dann folgte das in einem Wasserthermostaten stehende Gasvolumgefäß mit Hahn, dessen Volumen durch Auswägen mit Wasser bestimmt war; es wurde nach der Eichung der Reaktionsräume als Gasvorratsgefäß verwendet. Hieran

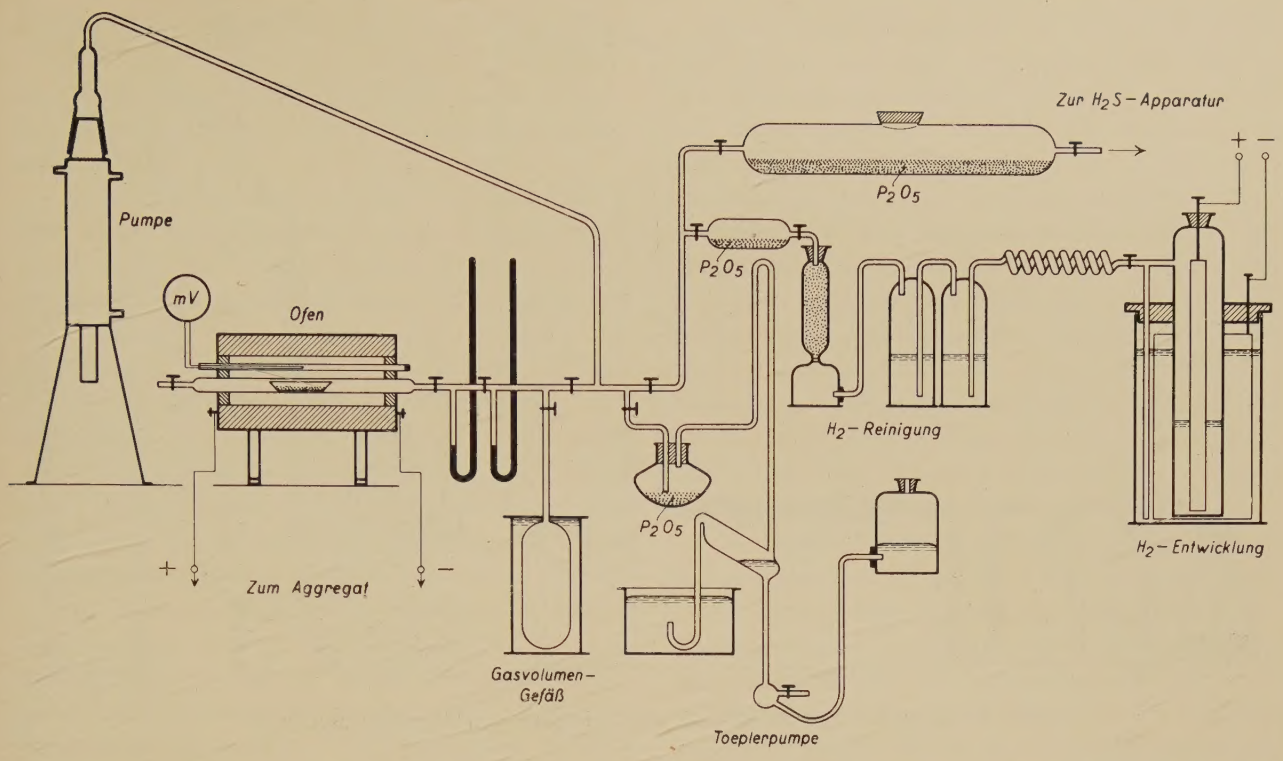


Abb. 3. Schematische Darstellung der Gleichgewichtsapparatur.

schloß sich die Abzweigung zur Hochvakuumpumpe; als solche wurde eine 3-stufige Quecksilberdiffusionspumpe aus Stahl verwendet. Das notwendige Vorvakuum von 20 mm Quecksilbersäule wurde durch eine Wasserstrahlpumpe erzeugt. Das Hochvakuum wurde neben der Ablesung am Manometer dadurch geprüft, daß beim Anheben des Niveaugefäßes der Töplerpumpe die Quecksilberfäden der Pumpe zusammenschlagen mußten. Nach der Abzweigung zur Diffusionspumpe folgte eine Ableitung zur Töplerpumpe, die durch einen Hahn abgeschaltet werden konnte; zwischen Pumpe und Gleichgewichtsapparatur lag ein Gefäß mit Phosphorpentoxyd. Eine weitere Absperrvorrichtung schloß die Gleichgewichtsapparatur ab. Die Kapillarleitung teilte sich in zwei Wege; die eine Leitung ging zur Wasserstoffentwicklungsapparatur, die andere zu den Schwefelwasserstoff - Gasometern und zur Schwefelwasserstoff-Darstellungsapparatur.

Der Wasserstoff wurde durch Elektrolyse einer 12%igen Kalilauge an Nickelelektroden gewonnen, der Bariumhydroxyd zugesetzt war, um etwa gebildetes Karbonat sofort als schwerlösliches Salz auszufällen. Der entwickelte Wasserstoff wurde in Wasser gewaschen, durch konzentrierte Schwefelsäure geleitet und mit Chlorkalzium und Phosphorpentoxyd getrocknet. Der dargestellte Wasserstoff erwies sich bei wiederholter Prüfung als rein.

Der Schwefelwasserstoff, durch Zutropfen von starker Salzsäure zu reinem gepulvertem Kalziumsulfid (Merk) entwickelt, wurde mit Natriumkarbonat gewaschen, mit Chlorkalzium und Phosphorpentoxyd getrocknet und im Gasometer I (Abb. 4) über trockenem Quecksilber aufgefangen. Die Darstellung des Schwefelwasserstoffs erfolgte erst, nachdem die Apparatur mit einer Wasserstrahlpumpe leer gepumpt war. Die Reinigung des Gases wurde durch fraktionierte Kondensation erzielt. Das im Gasometer I aufgefangene Gas trat nach Durchgang durch ein auf — 80° C (Kohlensäure - Aethergemisch) abgekühltes Kondensationsgefäß C in den Gasometer II. Nach Verflüssigung des Schwefelwasserstoffs wurde der größtenteils aus Luft bestehende Gasrest abgepumpt und frischer Schwefelwasserstoff entwickelt. Nach Erzeugung eines Vakuums in Apparatur und Gasometern wurde die Kühlung des Kondensationsgefäßes entfernt und die wasserklare, sehr bewegliche Flüssigkeit verdampft. Das erste Viertel des entwickelten Gases wurde nicht benutzt, der Rest in beiden Gasometern aufgefangen. Die Prüfung auf Reinheit des dargestellten Gases wurde in der Weise durchgeführt, daß etwa 250 ccm in ein Azotometer mit starker Kalilauge gedrückt wurden und die Menge des nicht absorbierten Gases gemessen wurde. Der Schwefelwasserstoff besaß nach viermaligem Fraktionieren einen Reinheitsgrad von 99,7%. Der Nachweis auf etwa aus der

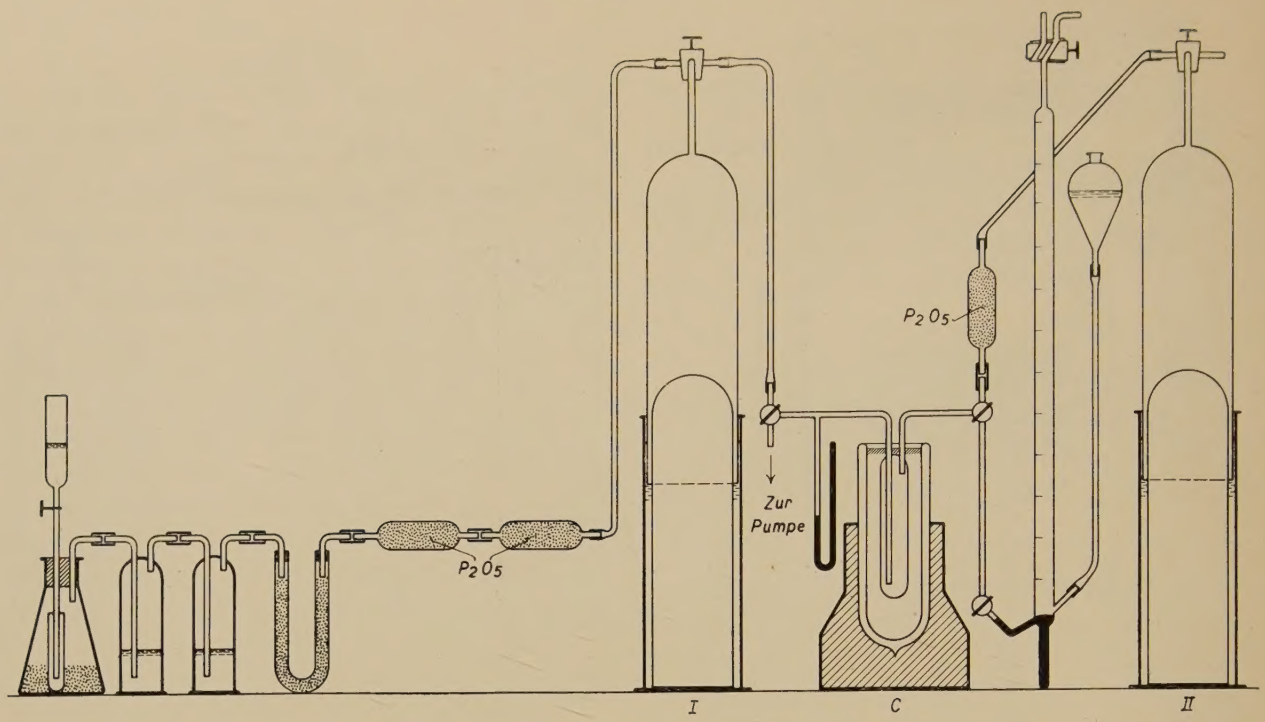


Abb. 4. Apparatur zur Darstellung und Reinigung von Schwefelwasserstoff.

Luft kondensierte Kohlensäure war negativ. Der reine Schwefelwasserstoff wurde in zwei Gasvorratsgefäßen über Phosphorpentoxyd aufbewahrt und konnte von da aus in die Reaktionsrohre aufgegeben werden. Als Absperrmittel kam in der ganzen Apparatur nur Quecksilber zur Anwendung.

Es ist bekannt, daß durch große Oberfläche und lockere Beschaffenheit des Bodenkörpers hohe Diffusionsgeschwindigkeit der Reaktionsgase im Bodenkörper und damit maximale Reaktionsgeschwindigkeit erzielt werden kann. Aus diesen Gründen wurde als Bodenkörper nicht reines Eisen, sondern ein Gemisch von Eisen mit Berylliumoxyd verwendet, da durch Arbeiten von R. Schenck, H. Franz und H. Willecke[8]) nachgewiesen worden war, daß Berylliumoxyd auf die Einstellung von Gleichgewichten zwischen Gasen und Eisen als Bodenkörper keinen Einfluß nimmt. Aus dem Schrifttum geht hervor, daß eine Reduktion des Berylliumoxydes durch Wasserstoff nicht stattfinden kann. Dagegen mußte die Möglichkeit einer Reaktion zwischen Berylliumoxyd und Schwefelwasserstoff unter Bildung von Berylliumsulfid experimentell klargestellt werden.

Zur Herstellung des Berylliumoxydes wurde eine konzentrierte Lösung von Berylliumnitrat in eine glühende Platinschale getropft und der Niederschlag 1 Stunde geglüht. 149,8 mg des erhaltenen weißen Pulvers wurden in einem Tonerdeschiffchen in das Reaktionsrohr eingeführt und bei 800° durch wiederholtes Aufgeben des Gases mit etwa 500 mg Schwefelwasserstoff in Berührung gebracht. Der Schiffcheninhalt wurde nach dem Erkalten mit 149,2 mg ausgewogen und das Reaktionsprodukt 6 Stunden lang mit reinem Schwefelkohlenstoff behandelt, um etwa gelösten Schwefel zu extrahieren. Nachdem sich der Schwefelkohlenstoff rückstandslos verflüchtigt hatte, wurde das Extraktionsgut mit 149,0 mg zurückgewogen und nun mit Soda und Kaliumchlorat nach Böckmann[9]) aufgeschlossen, der Aufschluß in Salzsäure gelöst und das Berylliumchlorid mit Ammoniak als Hydroxyd gefällt und filtriert. Nach dem Auswaschen mit heißem Wasser wurde der Rückstand getrocknet, geglüht und als Oxyd mit 147,2 mg gewogen. Dem Filtrat wurde in der Hitze heiße Bariumchloridlösung zugesetzt, um die gebildete Schwefelsäure auszufällen. Die Flüssigkeit blieb auch nach 24-stündigem Stehen ohne Spuren von Niederschlag. An der Einstellung der Gleichgewichtslage zwischen Eisen und Schwefelwasserstoff beteiligt sich das Berylliumoxyd also nicht.

Zur Herstellung des Eisen-Berylliumoxyd-Gemisches wurde eine stark konzentrierte Lösung von 75 g Berylliumnitrat (chem. rein) und 73 g Eisennitrat (pro analysi C. A. F. Kahlbaum) in eine glühende Platinschale getropft, das gebildete homogene Gemisch der beiden Oxyde eine Stunde kräftig geglüht und nach dem Abschrecken im Achatmörser zerrieben. Das Pulver wurde zur Reduktion 220 Stunden lang bei 750° mit reinem trockenem

Wasserstoff behandelt. Die Reduktion war beendet, wenn auch nach längerem Gasdurchgang ein an das Reduktionsrohr angeschlossenes Chlorkalziumrohr keine Gewichtszunahme mehr zeigte.

Laut Analyse bestand das graublaue Pulver aus Eisen, Berylliumoxyd und etwas Eisenoxyd, das sich beim Aufbewahren gebildet hatte. Zur Bestimmung dieser drei Bestandteile wurden zwei Proben mit je 164,4 mg eingewogen, in starker Salzsäure gelöst, oxydiert (30%iges Wasserstoffperoxyd), mit Ammoniak im Ueberschuß gefällt und nach dem Wegkochen des überschüssigen Ammoniaks abfiltriert; das gesamte Beryllium und Eisen wurde als Hydroxyd ausgefällt. Das eingedampfte Filtrat ergab bei leichtem Glühen keinen Rückstand; die Fällung war demnach vollständig. Die Oxyde des Berylliums und Eisens wurden bis zur Gewichtskonstanz geglüht und als Berylliumoxyd und Eisenoxyd zusammen gewogen. Die geglühten Oxyde wurden wieder in starker Salzsäure gelöst, in der Lösung das Eisen mit Titantrichlorid titriert. Errechnet man aus dem sich aus der Titration ergebenden Eisenwert das Gewicht des Eisenoxyds, so erhält man durch einfache Subtraktion das Gewicht des in der Probe enthaltenen Berylliumoxydes. Der Gewichtsunterschied zwischen Einwage und dem Gewicht von Berylliumoxyd und reinem Eisen ergibt das Gewicht des im Bodenkörper enthaltenen Sauerstoffs. Die Bestimmungen ergaben z. B.:

	Probe 1 mg:	Probe 2 mg:
Einwage	164,4	164,4
Summe der Oxyde	184,0	185,7
Eisen durch Titration bestimmt	77,0	78,4
Eisen auf Fe_2O_3 umgerechnet . .	110,0	110,6
Berylliumoxyd durch Subtraktion	74,0	75,1
Berylliumoxyd und Eisen . . .	151,0	153,0
Sauerstoff durch Subtraktion . .	13,4	10,9

Aus diesen beiden Bestimmungen wurden die Mittelwerte gezogen; der Bodenkörper enthielt demnach: 47,20% Eisen, 45,90% Berylliumoxyd und 6,90% Sauerstoff.

Zur gasanalytischen Bestimmung des Schwefelwasserstoffs in einem Schwefelwasserstoff-Wasserstoff-Gasgemisch können Absorptionsverfahren dienen; das Volumen des Schwefelwasserstoffs ergibt sich dann aus dem Unterschied des gesamten Gasvolumens und dem nach der Absorption verbleibenden Wasserstoff; letzterer kann durch Verbrennung bestimmt werden.

Das Absorptionsmittel mußte Schwefelwasserstoff quantitativ absorbieren, durfte nicht mit dem Absperrmittel Quecksilber reagieren und mußte geringen Dampfdruck besitzen, da auch geringe Beladung des Quecksilbers mit Feuchtigkeit zu einer Reaktion zwischen dem Absperrmittel und dem zu analysierenden Gas Veranlassung gab. Als Absorptionsmittel wurden versucht: Kadmiumazetatlösung, verdünnte Jodlösung, saure und alkalische Permanganatlösung und verdünnte Kalilauge. Alle Lösungen absorbierten Schwefelwasserstoff quantitativ, waren aber durch ihren hohen Dampfdruck und durch die teilweise auftretenden Niederschläge für die Gasanalyse ungeeignet.

Festes Kaliumhydroxyd wäre infolge seines außerordentlich geringen Dampfdruckes und guten Absorptionsvermögens das ideale Absorptionsmittel gewesen, wenn nicht bei der Zurücknahme des Wasserstoffs nach der Absorption des Schwefelwasserstoffs das Kaliumhydroxyd immer kleine Wasserstoffmengen zurückbehalten hätte; der dadurch verursachte Fehler war je nach der Lagerung des festen Absorptionsmittels zur Wand der Absorptionspipette sehr verschieden. Es wurde versucht, durch Anbringen von Glasdornen, Gittern und Sieben diesem Uebelstande abzuhelfen, jedoch blieb der Fehler bei der Analyse der kleinen Gasmengen so beträchtlich, daß von diesem Verfahren wieder Abstand genommen und an Stelle des festen Kaliumhydroxydes konzentrierte Kalilauge verwendet wurde. Diese bewährte sich sehr gut, da die Absorption nach 15—20 min. quantitativ war.

Das mit der Töplerpumpe aus dem Reaktionsrohr abgezogene Gas wurde in das Gastransportgefäß gedrückt, unter Quecksilber zur Gasanalysenapparatur gebracht (Abb. 5) und in die mit einem Wassermantel umgebene Meßbürette gezogen. Die Meßbürette enthielt bei kleinen Gasmengen (5—7 cm^3) bereits ein bekanntes Volumen Sauerstoff; die Differenz ergab die gezogene Menge Gas. Die Messung des Gases wurde in einer Drehschmidt-Haber-Bürette mit Präzisionsjustierung vorgenommen, sodaß alle Messungen bei bekannter Temperatur und gleichbleibendem Druck erfolgten. Die Ablesung wurde mit einer Lupe auf 0,05 cm^3 Genauigkeit durchgeführt, woraus sich eine mittlere Fehlergrenze von ± 0,5% ergab. Darauf wurde das Gasgemisch aus Schwefelwasserstoff, Wasserstoff und Sauerstoff in die Absorptionspipette mit konzentrierter Kalilauge gedrückt; nach erfolgter Absorption und Volumablesung wurde das übrig

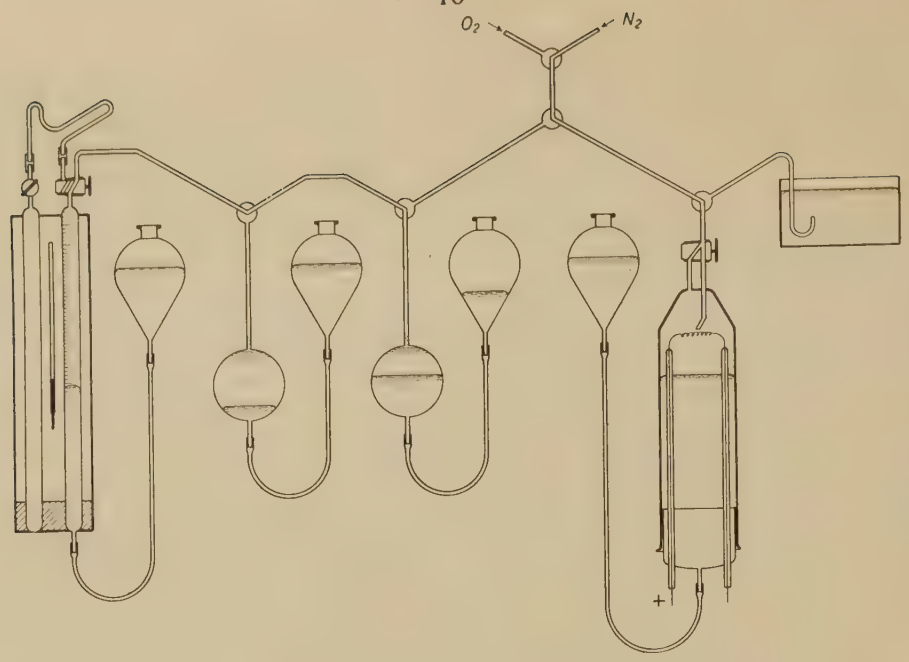


Abb. 5. Gasanalysen-Apparatur.

bleibende Gasgemisch an der Platinspirale verbrannt. Der Platindraht war als eine kreisförmig gelegte Spirale in der Pipette angebracht; das zu verbrennende Gas wurde durch eine Düse direkt auf die Spirale geführt. Diese bot den Vorteil einer möglichst großen Oberfläche von glühendem Platin und ließ die Wasserstoffverbrennung in einem Gang quantitativ verlaufen.

Bei den Voruntersuchungen wurden die Verbrennungen in der Weise ausgeführt, daß der nötige Sauerstoff in die mit Quecksilber gefüllte Pipette gegeben, dann die Platinspirale zum Glühen gebracht und der Wasserstoff langsam gegen die Spirale gedrückt wurde. Die Kontraktionen waren zu hoch, da beim Glühen der Spirale Quecksilber in der Sauerstoffatmosphäre zu Oxyd verbrannte, wodurch das Analysenresultat in unkontrollierbarer Weise beeinflußt wurde. Um diesen Fehler zu beseitigen, wurde die Spirale in reinem Stickstoff ausgeglüht und dann erst das Wasserstoff-Sauerstoff-Gemisch eingeführt. Die Verbrennungsresultate hielten sich in den Grenzen der für diese Methode bestehenden Genauigkeit; nur bei unvollkommener Mischung und Explosion der Gase wurden ungenaue Werte gefunden.

Verbrennungsbeispiele:

	normal verbrannt cm³:	teilweise explodiert cm³:
Stickstoff	19,25	21,27
Sauerstoff	17,45	17,35
Wasserstoff . . .	7,15	7,75
Kontraktion . . .	10,65	12,02
Wasserstoff errechnet	7,10	8,01
Fehler	0,05=0,7%	0,26=3,35%

Die Genauigkeit der Verbrennungs-Resultate hängt naturgemäß ab von der Reinheit der verwendeten Gase Stickstoff und Sauerstoff. Der Sauerstoff wurde durch Elektrolyse von 12%iger Kalilauge gewonnen und zeigte nach wiederholtem Erhitzen an der glühenden Platinspirale keine Kontraktion, war somit frei von Wasserstoff. Zur Gewinnung des reinen Stickstoffs wurde Bombenstickstoff in langsamem Strome in Kalilauge gewaschen, über glühendes Kupferdrahtnetz geleitet, mit Chlorkalzium getrocknet und im Gasometer über Glycerin aufgefangen. Er erwies sich nach wiederholtem Glühen an der Spirale als vollkommen indifferent.

Ausführung der Versuche.

Um die Versuche quantitativ durchführen zu können, mußte die Menge des eingeführten Gases bekannt sein. Diese konnte nach zwei Verfahren ermittelt werden.

Nach dem einen Verfahren wird das Fassungsvermögen des Reaktionsraumes bestimmt, indem man ein indifferentes Gas, etwa Stickstoff aus einem Gefäß mit genau bekanntem Volumen in den zu ermittelnden evakuierten Raum ausströmen läßt und den sich dabei einstellenden Druck nach einigen Minuten am Manometer abliest. Das Verfahren wird durch Anbringen von zwei Manometer-Korrekturen erschwert, da der zu bestimmende Raum durch die Quecksilbermenisken der Manometer begrenzt wird. Es müssen darum alle Messungen auf ein bestimmtes Volumen bezogen werden, z. B. Hochvakuum. Die Berechnung des Volumens erfolgt nach dem erweiterten Gay-Lussac-schen Gesetz:

$v_1 \cdot p_1 = v_2 \cdot p_2 + y \cdot p_2 + (k_1+k_2) \cdot f \cdot p_2$, wobei v_1 und p_1, v_2 und p_2 Volumina und Drucke vor und nach der Ausdehnung sind; k_1 und k_2 sind die Manometerkorrekturen, die sich aus der Verschiebung der Quecksilbermenisken im offenen Schenkel ergeben. Der Faktor f gibt den Querschnitt der Manometerrohre an. Das Verfahren führte bei Zimmertemperaturen an sich zu gut übereinstimmenden Werten. Sein Anwendungsgebiet beschränkt sich jedoch nur auf Räume mit konstanter Temperatur; da jedoch die Reaktionsrohre mit beiden Enden etwa 15 cm aus dem Ofen ragten, um die Picëindichtung der Schliffe vor Erweichung zu schützen, war nach beiden Seiten ein erheblicher Temperaturabfall gegeben, sodaß obiges Verfahren nicht angewendet werden konnte.

Der folgende Weg führte zu brauchbaren Ergebnissen. Wasserstoff wurde bei bestimmter, für die Versuchsdauer gleichbleibender Temperatur in den Reaktionsrohren eingeschlossen und die übrige Apparatur mit der Diffusionspumpe evakuiert, dann der Hahn zu dem Rohr, dessen Volumen zu bestimmen war, geöffnet und das gesamte Gas mit der Töplerpumpe abgezogen. Aus mehreren gut übereinstimmenden Resultaten wurde der Mittelwert gezogen, welcher, auf 0° und 760 mm reduziert, das Normalvolumen der Gasmenge angab, die bei der Versuchstemperatur dem abgelesenen Druck entsprach. Da während der Versuchsreihe nur der Druck geändert wurde und alle anderen Faktoren gleichblieben, ließ sich jedes Gasvolumen für jeden Druck einwandfrei errechnen. Nachstehende Uebersicht gibt einen Vergleich zwischen den beschriebenen Methoden.

Rauminhalt des Reaktionsrohres	
bestimmt durch Ausmessen mit Wasser von 4° C	55,0 cm³
berechnet für Zimmertemperatur und auf 0° und 760 mm bezogen	55,0 cm³
berechnet für 870° und auf 0° und 760 mm bezogen	8,94 cm³
Gasinhalt des Rohres bei 870° abgepumpt, gemessen und auf 0° und 760 mm bezogen	12,50 cm³

Nach Ausmessung der Reaktionsräume wurden die Versuche in der Weise ausgeführt, daß das Reaktionsgas unter bestimmtem Druck in die Reaktionsrohre über den Bodenkörper gegeben wurde. Die ersten Untersuchungen wurden, wie schon erwähnt, mit einseitig offenem Rohr durchgeführt; bei dieser Anordnung ging die Nachreduktion und Schwefelung des Bodenkörpers nur langsam vor sich; es wurde deshalb auf diese Arbeitsweise verzichtet und beidseitig offene Rohre verwendet. Das Schiffchen mit dem Bodenkörper wurde bei kaltem Ofen vorsichtig in das Reaktionsrohr eingebracht, die Schliffe gedichtet und die ganze Apparatur einschließlich der Reaktionsrohre evakuiert und zur Prüfung auf Dichtigkeit 3 Tage unter Hochvakuum stehen gelassen. Der reduzierte Bodenkörper wurde dann einer Nachreduktion unterworfen, d. h. ein lebhafter Strom von Wasserstoff wurde bei 800° etwa 40—50 Stunden lang darübergeleitet und dann wechselweise Wasserstoff aufgegeben und evakuiert.

Das Endgleichgewicht wurde von beiden Seiten der Reaktionsgleichung erreicht, und zwar in der Weise, daß im Aufbauversuch reines Eisen mit Schwefelwasserstoff zum gesättigten Bodenkörper Eisensulfid aufgebaut, im Abbauversuch der sulfidische Bodenkörper durch Wasserstoff zu reinem Eisen abgebaut wurde. Die Einstellung des Gleichgewichtes mit Schwefelwasserstoff erfolgte jeweils unter gleichen Bedingungen; der Bodenkörper wurde erst durch 3—6-stündiges Ueberleiten von reinem Schwefelwasserstoff geschwefelt und nach dem Evakuieren Schwefelwasserstoff unter bestimmtem Druck in das Reaktionsrohr aufgegeben. Nach einiger Zeit wurde das Gasgemisch mit der Töplerpumpe abgezogen. Die Einstellung des Gleichgewichtes mit Wasserstoff erfolgte unter den jeweils im Versuchsprotokoll erwähnten Bedingungen.

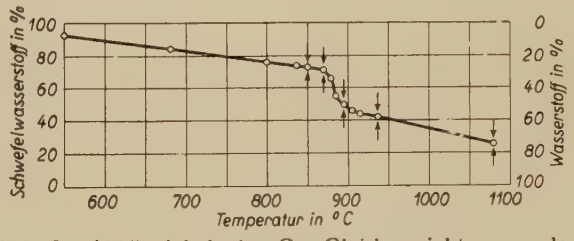


Abb. 6. Abhängigkeit des Gas-Gleichgewichtes von der Temperatur.
$Fe + H_2S \rightleftarrows FeS + H_2$

In Abb. 6 sind die in Zahlentafel 1 angeführten Mittelwerte der Endeinstellungen der Gleichgewichte über dem gesättigten Bodenkörper in Abhängigkeit von der Temperatur graphisch dargestellt. Auf der Ordinate sind die Volumprozente Schwefelwasserstoff und Wasserstoff als Komponenten der Gasphase, auf der Abszisse die dazugehörigen Temperaturen aufgetragen. Der Kurvenzug hat Aehnlichkeit mit den Kurven der Gleichgewichte Kohlenoxyd-Kohlendioxyd und Methan-Wasserstoff; der lineare Verlauf weist im Temperaturgebiet von 875°—910° eine ausgesprochene

Zahlentafel 1.

Auf- und Abbau des Bodenkörpers mit Schwefelwasserstoff bezw. Wasserstoff bis zur Gleichgewichtslage bei verschiedenen Temperaturen.

Einstellungszeit in Stunden	Art der Vorbehandlung des Bodenkörpers	Gasanalyse H_2S %	Gasanalyse H_2 %	Ausgangsgas
	Aufbau bei 550°			
46	reduziert	2,15	97,85	100%iger H_2S
53		4,69	95,31	
45		18,66	81,34	
43		85,20	14,80	
24		92,64	7,36	
21		91,70	8,30	
24		92,30	7,70	
42		91,70	8,30	
50		91,73	8,27	
72		93,21	6,79	
120		93,38	6,62	
120		93,82	6,18	
192		93,27	6,73	
208		94,94	5,06	
235		93,56	6,44	
43	reduziert	0,64	99,36	100%iger H_2S
24		87,94	12,06	
24		92,04	7,96	
70		92,07	7,93	
70		92,63	7,37	
144		92,61	7,39	
212		94,77	5,23	
	Aufbau bei 683°			
43	gesättigt durch	84,69	15,31	100% ger H_2S
71	5-stündiges Überleiten von H_2S bei Reaktionstemp.	84,12	15,88	
	Aufbau bei 837°			
43	gesättigt durch	74,15	25,85	100%iger H_2S
72	4-stündiges Überleiten von H_2S bei Reaktionstemp.	73,65	26,35	
	Aufbau bei 850°			
1/4	gesättigt durch	88,11	11,89	100%iger H_2S
1/2	3-stündiges Über-	86,29	13,71	
1	leiten von H_2S bei	84,41	15,59	
7	Reaktionstemp.	84,40	15,60	
15		80,53	19,47	
22		80,52	19,48	
23		77,08	22,92	
96		74,98	25,02	
120		73,35	26,65	
	Aufbau bei 850°			
72	gesättigt durch	85,61	14,39	100%iger H_2S
75	4-stündiges Überleiten von H_2S bei	75,71	24,29	
172	Reaktionstemp.	73,31	26,69	
	Abbau bei 850°			
120	gesättigt durch	73,33	26,67	100%iger H_2
158	2-stündiges Überleiten von H_2S bei 870°	72,70	27,30	

Einstellungszeit in Stunden	Art der Vorbehandlung des Bodenkörpers	Gasanalyse H_2S %	Gasanalyse H_2 %	Ausgangsgas
	Aufbau bei 870°			
50	gesättigt durch	70,82	29,18	100%iger H_2S
198	4-stündiges Überleiten von H_2S bei Reaktionstemp.	70,64	29,36	
	Abbau bei 870°			
50	gesättigt durch	70,71	29,29	100%iger H_2
198	2-stündiges Überleiten von H_2S bei Reaktionstemp.	70,71	29,29	
	Aufbau bei 878°			
43	gesättigt durch	68,70	31,30	100%iger H_2S
70	4-stündiges Überleiten von H_2S bei Reaktionstemp.	68,35	31,65	
	Aufbau bei 885°			
44	gesättigt durch	66,18	33,22	100%iger H_2S
95	4-stündiges Überleiten von H_2S bei	55,35	44,65	
120	Reaktionstemp.	55,40	44,60	
	Aufbau bei 895°			
120	gesättigt durch 3-stündiges Überleiten von H_2S bei Reaktionstemp.	50,50	49,50%	100%iger H_2S
	Abbau bei 895°			
120	gesättigt durch 2-stündiges Überleiten von H_2S bei 870°	50,38	49,62	100%iger H_2
	Aufbau bei 905°			
47	gesättigt durch	46,14	53,86	100%iger H_2S
72	4-stündiges Überleiten von H_2S bei Reaktionstemp.	46,15	53,85	
	Aufbau bei 915°			
52	gesättigt durch	45,16	54,84	100%iger H_2S
81	2-stündiges Überleiten von H_2S bei Reaktionstemp.	45,08	54,92	
	Aufbau bei 938°			
145	gesättigt durch 5-stündiges Überleiten von H_2S bei 938°	42,87	57,13	100%iger H_2S
	Abbau bei 938°			
142	gesättigt durch 1-stündiges Überleiten von H_2S bei 890°	42,57	57,43	100%iger H_2
	Aufbau bei 1080°			
17	gesättigt durch	34,62	65,38	100%iger H_2S
73	3-stündiges Überleiten von H_2S bei	26,79	73,21	
120	Reaktionstemp.	26,23	73,77	
	Abbau bei 1080°			
98	gesättigt durch 1-stündiges Überleiten von H_2S bei 880°	25,61	74,39	100%iger H_2

Stufe auf, die das Gleichgewicht so verschiebt, daß der Schwefelgehalt im Gas um rund 25% abnimmt.

Dieser Wendepunkt der Kurve ist keine Folge des thermischen Schwefelwasserstoffzerfalls, sondern muß begründet sein in der Bildung einer festen Lösung von Schwefel bezw. von höheren Sulfiden in Eisensulfid; es handelt sich also hier um das Auftreten von Mischkristallen, deren Umwandlung sich in diesem Intervall vollzieht. Wie später noch gezeigt wird, entspricht die Zusammensetzung des Mischkristalls von 683°—837° etwa der Formel Fe_3S_4 und im Maximum bei 875° der Formel Fe_3S_5.

Einige Versuche zur Feststellung des Zerfallsgleichgewichtes von reinem Schwefelwasserstoff über reinem Eisen sind in Zahlentafel 2

Zahlentafel 2.

Zerfallsgleichgewichte durch katalytische Wirkung des Bodenkörpers.

Einstellungszeit in Stunden	Gasanalyse H_2S %	Gasanalyse H_2 %	Temperatur
20	0,64	99,36	550°
1	0,65	99,35	850°
16	0,53	99,47	850°
53	0,68	99,32	850°
17	0,79	99,21	938°
18	0,57	99,43	938°
3	0,77	99,23	938°
54	0,56	99,44	938°

aufgeführt. Es zeigt sich, daß Schwefelwasserstoff selbst nach geringen Reaktionszeiten über reinem Eisen praktisch vollkommen gespalten wird.

Im ersten Teil der Untersuchungen wurde die Temperaturabhängigkeit des Volumverhältnisses der Gaskomponenten in der Gleichgewichtslage über dem mit Schwefelwasserstoff gesättigten Bodenkörper betrachtet. Nunmehr wurde das Gleichgewicht isotherm auf- und abgebaut. Zu diesem Zwecke wurden in zwei Oefen 4 Aufbauversuche bei 800°, 852°, 875° und 882° und 2 Abbauversuche bei 852° und 882° durchgeführt. Die Oefen wurden mit je 2 Reaktionsrohren beschickt. In dem einen Rohr wurde das Gleichgewicht über dem gesättigten Bodenkörper in der Weise eingestellt, daß bestimmte Mengen Schwefelwasserstoff oder Schwefelwasserstoff-Wasserstoff-Gemisch mit den reduzierten Bodenkörpern in Berührung gebracht und das Gas nach erreichter Gleichgewichts-Einstellung analysiert wurde; in dem daneben liegenden Rohr, also bei genau der gleichen Temperatur, wurde der bei Reaktionstemperatur gesättigte Bodenkörper mit bekannten Mengen von Wasserstoff-Schwefelwasserstoff-Gasgemischen oder von reinem Wasserstoff zu Eisen abgebaut.

Der quantitative Aufbau des Systems durch Aufgabe genau berechneter Gasmengen gab wohl Aufschluß über die eingeführte Schwefelmenge, nicht aber über die Menge der gebildeten Eisensulfide, da abgeschiedener Schwefel an den kühlen Stellen der Reaktionsrohre festgestellt wurde. Erst die Analyse des ausgebrach-

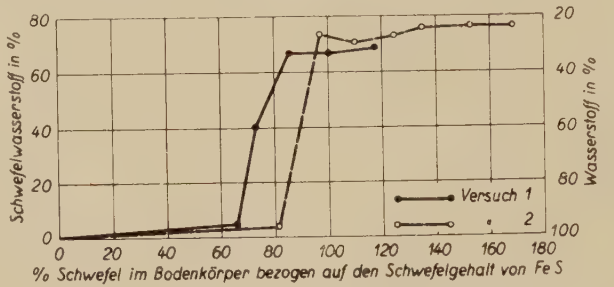


Abb. 7. Isotherme Aufbaukurve bei 800°.

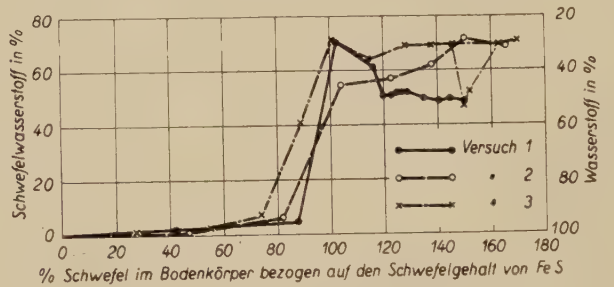
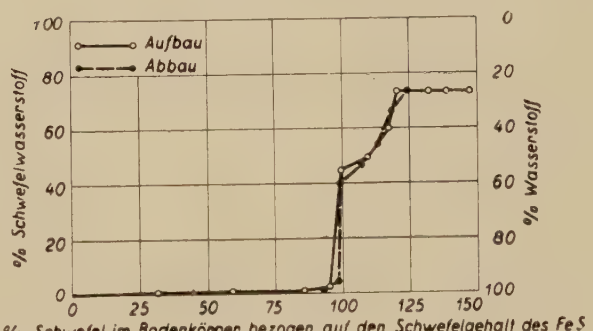


Abb. 8. Isotherme Aufbaukurve bei 875°.



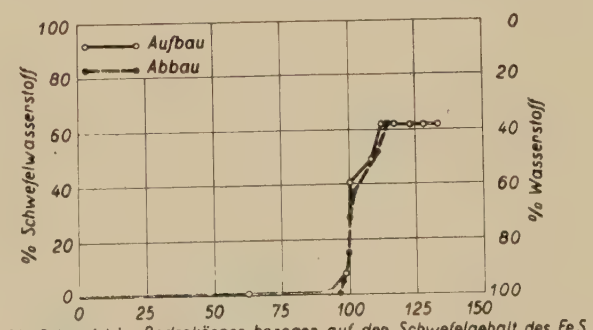


Abb. 9. Isothermer Auf- und Abbau.

Zahlentafel 3.

Isothermer Auf- und Abbau des Bodenkörpers zur Gleichgewichtslage.

	Einstellungszeit in Stunden	Schwefel im aufgegebenen Gas mg	Gasanalyse H_2S %	Gasanalyse H_2 %	vom Bodenkörper aufgenommener Schwefel mg	Schwefel bezogen auf FeS %
		Aufbau bei 800° (Abb. 7), Versuch 1.				
Eisen im Bodenkörper:	45	26,66	1,25	98,75	26,32	66,36
69,4 mg	63	4,46	40,18	59,82	2,67	6,73
Verwendetes Gas:	70	15,85	66,80	32,20	5,10	12,86
100%iger H_2S	67	17,07	67,28	32,72	5,58	14,08
Versuch abgebrochen!	72	23,36	69,09	30,91	7,24	18,25
		Aufbau bei 800° (Abb. 7), Versuch 2.				
Eisen im Bodenkörper:	32	33,45	4,37	95,63	31,99	80,66
69,40 mg	56	26,16	74,43	25,57	6,69	16,87
Verwendetes Gas:	68	17,77	70,78	29,22	5,19	13,08
100%iger H_2S	48	21,68	73,08	26,92	5,84	14,72
Gleichgewicht erreicht!	51	18,73	75,85	24,15	3,42	8,64
	64	31,06	76,00	24,00	7,45	18,78
	75	27,40	76,15	23,85	6,53	16,46
		Aufbau bei 875° (Abb. 8), Versuch 1.				
Eisen im Bodenkörper:	1. 36	19,04	2,23	97,77	18,61	42,19
77,2 mg	2. 43	21,26	4,93	95,07	20,21	45,81
1.—4. 100% H_2S	3. 50	21,29	69,94	30,06	6,04	13,69
5.—9. 56,32% H_2S	4. 34	16,74	61,45	38,55	6,45	14,71
43,68% H_2	5. 56	14,02	51,46	48,54	1,43	3,24
10.—13. 63,56% H_2S	6. 48	10,45	50,87	49,13	1,16	3,03
36,44% H_2	7. 62	13,91	51,72	48,28	1,16	2,63
Versuch abgebrochen!	8. 46	10,78	51,88	48,12	0,85	1,92
	9. 38	11,30	52,27	47,73	0,81	1,83
	10. 52	13,79	50,50	49,50	2,83	6,41
	11. 47	10,37	49,27	50,73	2,33	5,28
	12. 36	8,98	49,70	50,30	1,94	4,39
	13. 61	9,57	49,26	50,74	2,15	4,87
		Aufbau bei 875° (Abb. 8), Versuch 2.				
Eisen im Bodenkörper:	24	18,41	0,83	99,17	18,25	46,95
68,05 mg	50	15,78	6,14	93,86	13,81	35,53
Verwendetes Gas:	56	18,59	55,30	44,70	8,31	21,37
100%iger H_2S	67	17,05	57,21	42,79	7,30	18,77
Versuch abgebrochen!	74	16,53	71,28	28,72	4,74	12,19
	51	20,45	69,85	30,15	6,16	15,84
		Aufbau bei 875° (Abb. 8), Versuch 3.				
Eisen im Bodenkörper:	1. 31	11,88	0,62	99,38	11,81	26,69
77,20 mg	2. 47	12,86	2,51	97,49	12,54	28,34
Verwendetes Gas:	3. 65	9,10	6,74	93,26	8,49	19,19
100%iger Schwefel-	4. 72	11,20	40,79	59,21	6,63	14,98
wasserstoff	5. 78	17,48	70,55	29,45	5,15	11,64
Bei 10. und 11. wurde ein	6. 67	15,95	64,54	35,46	5,65	12,75
Gemisch aufgegeben von:	7. 42	20,12	69,19	30,81	6,20	14,00
57,56% H_2S	8. 81	15,44	69,27	30,73	4,74	10,70
42,44% H_2	9. 67	10,36	68,62	31,38	3,25	7,54
	10. 16	10,43	46,85	53,15	1,94	4,40
	11. 25	9,87	52,04	47,96	0,94	2,12
	12. 88	14,60	69,40	30,60	4,47	10,10
	13. 58	10,79	70,26	29,74	3,20	7,20

Zahlentafel 3 (Fortsetzung).

Isothermer Auf- und Abbau des Bodenkörpers zur Gleichgewichtslage.

	Aufgegebenes Gas H_2S %	Aufgegebenes Gas H_2 %	Einstellungszeit in Stunden	Schwefel im aufgegebenen Gas mg	Gasanalyse H_2S %	Gasanalyse H_2 %	vom Bodenkörper aufgenommener Schwefel mg	Schwefel bezogen auf FeS %
				Aufbau bei 852° (Abb. 9a).				
				Der Bodenkörper war scharf reduziert worden.				
Eisen im Bodenkörper: 78,07 mg	87,50	12,50	16	14,14	0,47	99,53	14,07	31,47
	„	„	31	12,40	0,93	99,07	12,28	27,44
	„	„	54	11,99	0,88	99,12	11,90	26,62
	„	„	67	4,35	2,58	97,42	4,22	9,43
	„	„	77	4,07	44,22	55,78	1,68	3,75
	„	„	62	11,45	49,03	50,97	4,18	9,34
	„	„	61	16,31	59,69	40,31	4,08	9,12
	„	„	82	10,21	73,14	26,86	1,22	2,72
	„	„	42	43,94	73,33	26,67	5,35	11,95
	„	„	76	21,16	73,45	26,55	2,97	6,63
	„	„	90	26,78	73,51	26,49	3,75	8,37
				Abbau bei 852° (Abb. 9a).				
				Der Bodenkörper war mit reinem Schwefelwasserstoff bei Reaktionstemperatur gesättigt worden und das Gleichgewicht von beiden Seiten erreicht worden.				
Eisen im Bodenkörper: 78,07 mg	64,17	35,83	92		73,28	26,72	3,52	7,87
	„	„	76		66,35	33,65	2,68	5,99
	34,47	65,53	81		54,31	44,69	2,21	4,92
	„	„	72		46,24	53,76	2,51	5,62
	„	„	79		39,61	60,39	3,74	8,37
	0,00	100,00	76		3,78	96,22	0,62	1,40
	„	„	87		0,89	99,11	1,73	3,89
				Aufbau bei 882° (Abb. 9b).				
				Der Bodenkörper war scharf reduziert worden				
Eisen im Bodenkörper: 64,20 mg	100,00		22	23,13	0,56	99,44	23,00	62,52
	72,50	27,50	30	11,16	0,85	99,15	11,07	30,08
	„	„	57	3,36	7,51	92,49	2,18	5,92
	„	„	56	2,25	40,17	59,83	0,72	1,96
	„	„	63	12,68	49,72	50,28	2,88	7,83
	„	„	76	13,78	61,80	38,20	1,47	3,18
	„	„	86	17,14	61,90	38,10	1,82	4,94
	„	„	97	21,13	61,68	38,32	2,28	6,20
	„	„	63	15,67	61,45	38,55	1,72	4,50
	„	„	102	18,23	61,71	38,29	2,00	5,21
				Abbau bei 882° (Abb. 9b).				
Eisen im Bodenkörper: 64,20 mg	34,47	65,53	108		61,99	38,01	2,22	6,03
	„	„	79		52,11	47,89	1,43	3,87
	„	„	74		37,27	62,73	3,04	8,28
	14,72	85,28	93		28,50	71,50	0,90	2,44
	„	„	82		14,97	85,03	0,12	0,33
	0,00	100,00	89		4,63	95,37	0,86	2,33
	„	„	110		0,78	99,22	0,34	0,92

ten Bodenkörpers konnte deshalb einwandfrei zeigen, welche Schwefelmenge dem im Bodenkörper enthaltenen Eisen nach Erreichung der Gleichgewichtslage bei der Reaktionstemperatur entsprach; gleichzeitig ergab sich daraus der Schwefelgehalt des gesättigten Bodenkörpers für den bei gleicher Temperatur durchgeführten Abbauversuch.

Die in der Zahlentafel 3 aufgeführten isothermen Auf- und Abbauversuche sind in den Abbildungen 7, 8 und 9 graphisch dargestellt. Auf der Ordinate sind die Volumprozente Schwefelwasserstoff der Gasphase gemäß der Gasanalyse nach erfolgter Einstellung der Gleichgewichte aufgetragen, auf der Abszisse die vom Bodenkörper aufgenommenen Schwefelmengen, wobei der Schwefelgehalt des Eisenmonosulfides gleich 100 gesetzt ist. Die im Bodenkörper enthaltene Schwefelmenge wird auf denjenigen Punkt bezogen, an dem das im Bodenkörper enthaltene Eisen quantitativ in Eisenmonosulfid überführt ist.

Alle Kurven zeigen denselben charakteristischen Verlauf. Zunächst tritt eine weitgehende Spaltung des Schwefelwasserstoffs auf, bis etwa 80%—95% des im Bodenkörper enthaltenen Eisens in Eisenmonosulfid umgewandelt sind; hierauf erfolgt ein rascher Anstieg des Schwefelwasserstoff-Gehaltes der Gasphase, bis eine neue Gleichgewichtslage erreicht ist. Der isotherme Aufbau führt bei 800° zu dieser Gleichgewichtslage, nachdem der Bodenkörper etwa 30%—35% mehr Schwefel aufgenommen hat, als er zur Ueberführung seines Eisengehaltes in Eisenmonosulfid braucht. Dasselbe zeigt sich bei 875° mit einem Mehrgehalt von 70% Schwefel im Bodenkörper. In der Gleichgewichtslage ist somit bei den untersuchten Temperaturen das Eisenmonosulfid unter H_2S-Atmosphäre nicht mehr beständig; es bilden sich Mischkristalle von Eisensulfid mit höherem Schwefelgehalt aus, sobald die Konzentration des Schwefels im Bodenkörper die des Eisenmonosulfids überschreitet.

Um einen Ueberblick über den Schwefelgehalt der gesättigten Bodenkörper bei der Gleichgewichtslage (Zahlentafel 4) zu erhalten, wurden die Bodenkörper aus dieser heraus im Hochvakuum erkalten gelassen, vorsichtig aus dem Reaktionsrohr genommen und auf Eisen und Schwefel untersucht. Die Auswage wurde nach Böckmann[9]) im Platintiegel mit Soda und Kaliumchlorat in einer elektrisch beheizten Muffel aufgeschlossen. Das Berylliumoxyd blieb dabei ungelöst, während das Eisensulfid zu Sulfat oxydiert wurde. Der Aufschluß wurde in Salzsäure gelöst, etwas Perhydrol zugesetzt und zum Sieden erhitzt. Aus der klaren Lösung wurde die Schwefelsäure mit heißem Bariumchlorid gefällt, nach dem Absitzen des Niederschlages das Bariumsulfat abfiltriert, mit heißem Wasser ausgewaschen, getrocknet und geglüht. Im Filtrat wurde nach Zusatz von konzentrierter Salzsäure das Eisen mit Titantrichlorid titriert.

Zahlentafel 4.

Schwefelgehalt der Bodenkörper in der Gleichgewichtsendlage.

Temperatur °C	Einwage mg	Auswage mg	Eisen titriert mg	Schwefel aus $BaSO_4$ errechnet mg	S-Gehalt des Bodenkörpers bezogen auf FeS %
683	134,6	177,6	66,88	50,08	131
800	183,6	239.8	77,94	58,34	131
837	163,6	213,8	70,10	53,15	133,6
875	164,4	166,8	44,7	42,94	168
878	187,2	242,6	73,8	59,5	141
885	163,8	210,8	82,4	47,17	100
905	161,2	206,6	92,3	52,9	100
1080	147,8	129,6	39,36	24,36*)	108

*) Bei diesem Versuch hatte sich ein Teil des Schiffcheninhalts an der Wandung des Reaktionsrohres niedergeschlagen; das Tonerdeschiffchen war mit einem teilweise metallisch glänzenden dunkelgraublauen Stoff so überzogen, daß sich dieser durch leises Schaben nicht von der Schiffchensubstanz loslösen ließ

In Abb. 10 sind die Schwefelmengen der Bodenkörper in Abhängigkeit von der Temperatur als Prozente derjenigen Schwefelmenge aufgetragen, die im Eisenmonosulfid enthalten ist. Der Bodenkörper enthält von 683°—837° etwa ein Drittel, beim Maximum der Kurve bei 875° etwa zwei Drittel mehr Schwefel, als zur Umsetzung des Eisens zu Eisenmonosulfid notwendig ist. Von 875° an fällt der Schwefelgehalt im Bodenkörper schnell ab und entspricht bereits bei 885° dem des Eisenmonosulfids.

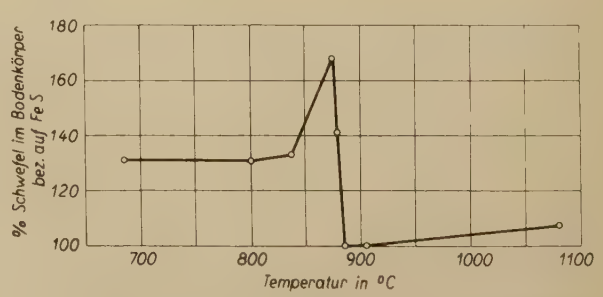


Abb. 10. Abhängigkeit des Schwefelgehaltes des gesättigten Bodenkörpers von der Temperatur.

Röntgenanalytische Untersuchung der Bodenkörper.

Im Laufe der Abhandlung wurde bereits die Annahme ausgesprochen, daß es sich bei jenen Bodenkörpern, deren Schwefelgehalt höher war, als zur Umsetzung des reinen Eisens zu Eisenmonosulfid nötig gewesen wäre, um eine feste Lösung von Schwefel bezw. höheren Sulfiden in Eisenmonosulfid handelt. Um nähere Aussagen über die Natur des etwa gebildeten Mischkristalls zu ermöglichen, wurden die Bodenkörper einer röntgenanalytischen Untersuchung unterzogen. Die Debye-Scherrer-Diagramme wurden in einer Spezialkamera mit Chromstrahlung aufgenommen.

Die Bodenkörper 1—5 (Zahlentafel 5) erfuhren alle die gleiche Vorbehandlung; als Material fand das früher beschriebene Berylliumoxyd-Eisen-Gemisch Anwendung. Dieses wurde in Tonerdeschiffchen eingewogen und bei etwa 800° durch 20—30-stündiges Darüberleiten von reinem trockenem Wasserstoff nachreduziert, durch wiederholtes Evakuieren gasfrei gemacht und mit reinem trockenem Schwefelwasserstoff gemäß den in der Abhandlung aufgestellten isothermen Aufbaukurven unter Berücksichtigung der Schwefelwasserstoff-Spaltung solange behandelt, bis ungefähr die gewünschte Konzentration des Schwefels im Bodenkörper vorlag. Die Schwefelkonzentrationen der Bodenkörperproben 1—4 wurde durch quantitative Analyse des Schwefel- und Eisengehaltes kontrolliert.

Wie Zahlentafel 5 zeigt, reicht die Genauigkeit des Debye-Scherrer-Verfahrens nicht aus, um die geringen Mengen noch nicht umgesetzten Eisens und etwa gebildeten Eisensulfides auch nur qualitativ nachzuweisen. Da der Bodenkörper aus etwa 55% Berylliumoxyd besteht und von den verbleibenden 45% Eisen etwa 98% in Eisenmonosulfid überführt sind, so sind davon im besten Falle etwa 2% Eisen in Form von Eisendisulfid zugegen; die Linien müssen also sehr schwach sein und sind umso schwieriger zu erkennen, als sie mit denen des Berylliumoxydes nahe zusammenfallen.

Um einen exakten Vergleich zwischen der Lage und Intensität der Linien anstellen zu können, wurde sowohl Berylliumoxyd als auch reiner Pyrit in der gleichen Kamera mit gleicher Strahlung aufgenommen und die Diagramme mit denen der Bodenkörper verglichen. Eliminiert man die dem Berylliumoxyd und dem Eisenmonosulfid zugehörigen Linien aus dem Diagramm, so bleiben noch einige sehr schwache Linien zurück; diese können aber nicht dem Eisendisulfid zugesprochen werden. Ebenso konnte in reinem Eisen, das durch Reduktion von Karbonyleisen gewonnen worden war, nach Sättigung mit Schwefelwasserstoff kein Eisendisulfid röntgenanalytisch festgestellt werden. (Zahlentafel 5.)

Zahlentafel 5.

Analyse der Debye-Scherrer-Diagramme unter Zugrundelegung der Schaubilder.

Versuch Nr.	Temperatur °C	S im Bodenk. bez. auf FeS laut Analyse %	Linien im Diagramm BeO	FeS	Fe
1	800	95,3	stark	mittel	—
2	800	102,2	„	„	—
3	800	108,0	„	„	—
4	800	110,4	„	„	—
5	915	99,8	„	„	—
6	800	gesättigt	—	stark	—
7	800	ungesättigt	—	„	schwach

Die Gleichgewichtslage des nicht gesättigten Bodenkörpers wird bei 800° durch Abb. 7 veranschaulicht. Es zeigt sich, daß die unteren Geraden der isothermen Aufbaukurven dem Gleichgewicht Eisen-Eisenmonosulfid entsprechen, daraus erklärt sich der negative Befund der Röntgen-Diagramme.

Die Feststellung, daß die Bodenkörper im größten Teil des untersuchten Temperaturgebietes mehr Schwefel enthalten, als der Zusammensetzung des Eisenmonosulfides entspricht, deckt sich grundsätzlich mit den Untersuchungen von N. Juschkewitsch[10]) und

C. Rammelsberg[11]). Letzterer fand bei niedrigen Temperaturen Eisendisulfid, das beim Ansteigen der Temperatur in Eisensesquisulfid überging, aus welchem sich dann bei starker Rotglut Eisenmonosulfid bildete. Die Beobachtung, daß mit Annäherung an den Schmelzpunkt des Eisenmonosulfids, der von E. T. Allen, J. L. Cranshew und J. Johnston[12 u. 13]) in Schwefelwasserstoff-Atmosphäre bei 1175° bestimmt wurde, sich ein kleiner Ueberschuß von Schwefel in den gebildeten Kristallen findet, konnte bestätigt werden.

Zusammenfassung.

1. Es wurden das Gleichgewicht $Fe + H_2S \rightleftharpoons FeS + H_2$ und die Gleichgewichte $(n-x)\,Fe + n\,H_2S = Fe_{(n-x)}S_n + n\,H_2$ durch Analyse der Gasphase untersucht. Mit steigender Temperatur verschiebt sich die Gleichgewichtslage zugunsten der Wasserstoffbildung; zwischen 875° und 895° nimmt der Wasserstoffgehalt plötzlich um 25% zu, woraus auf eine Aenderung des Bodenkörpers geschlossen wird.

2. Obige Systeme wurden bei 800°, 852°, 875° und 882° isotherm aufgebaut; es zeigte sich, daß das Eisensulfid bei diesen Temperaturen unter Schwefelwasserstoff-Atmosphäre nicht beständig ist, daß vielmehr ein Mischkristall mit höherem Schwefelgehalt in der Gleichgewichtslage vorliegt.

3. Die Bodenkörper wurden nach der Einstellung der Gleichgewichtslage analysiert; das Verhältnis von Eisen zu Schwefel ergab bei 683°—837° eine Bruttoformel Fe_3S_4 und bei 875° Fe_3S_5. Bei 885° und 905° entsprach es der Formel FeS. Mit Annäherung an den Schmelzpunkt des FeS trat in dem Bodenkörper wiederum ein kleiner Ueberschuß an Schwefel auf.

4. Die Bodenkörper wurden röntgenographisch untersucht, wobei festgestellt wurde, daß die sich zunächst ausbildende Gleichgewichtslage sich mit fortschreitender Schwefelung in eine zweite zwischen FeS und einem höher geschwefelten Eisen verschiebt. Die Beständigkeit des Mischkristalls ist auf ein bestimmtes Temperaturgebiet beschränkt; beim Abkühlen tritt Zerfall des Mischkristalls ein.

Ich möchte an dieser Stelle meinen ergebensten Dank aussprechen Herrn Direktor Professor Dr.-Ing. E. H. Schulz, dessen liebenswürdiges Entgegenkommen mir die Durchführung der Arbeit im Forschungsinstitut der Vereinigte Stahlwerke A.-G. ermöglichte und Herrn Geheimrat Professor Dr. R. Schenck, der die Anregung zur Arbeit gab, sie durch sein Interesse und seine Erfahrung förderte und weiterhin auch das Referat der Arbeit in liebenswürdiger Weise übernahm. Zu besonderem Dank fühle ich mich Herrn Dr. Eisenstecken vom Forschungsinstitut der Vereinigte Stahlwerke A.-G. gegenüber verpflichtet, der mit allzeit regem Interesse, mit seinem Rat und seiner Erfahrung an meiner Arbeit Anteil nahm.

Schrifttum.

1) P. Oberhoffer: „Das technische Eisen". 2. Aufl. (1925) S. 93.

2) W. Treitschke und G. Tammann: „Ueber das Zustandsdiagramm von Eisen und Schwefel". Z. anorg. allg. Chem. 49 (1906) S. 320.

3) K. Friedrich: „Notiz über das Schmelzdiagramm des Systems Schwefeleisen-Eisen". Metallurgie 7 (1910) S. 257.

4) R. Loebe und E. Becker: „Das System Eisen-Schwefeleisen". Z. anorg. allg. Chem. 77 (1912) S. 301.

5) M. H. Pélabon: „Action de l'hydrogéne sur les sulfures et séléniures". Ann. de Chemie et Physique 7 (1902) S. 365—432.

6) K. Jellineck und J. Zakowski: „Affinität der Metalle zum Schwefel". Z. anorg. allg. Chem. 142 (1925) S. 41.

7) R. Schenck: „Gleichgewichtsuntersuchungen über die Reduktions-, Oxydations- und Kohlungsvorgänge beim Eisen". Z. anorg. allg. Chem. 164 (1927) S. 145; 167 (1927) S. 315.

8) R. Schenck, H. Franz und H. Willeke: „Gleichgewichtsuntersuchungen über die Reduktions-, Oxydations- und Kohlungsvorgänge beim Eisen". Z. anorg. allg. Chem. 184 (1929) S. 1/38.

9) F. P. Treadwell: „Lehrbuch der analytischen Chemie". Aufl. 11 (1927) 2, S. 306.

10) N. Juschkewitsch: „Zur Theorie des Kupferstein-Schmelzprozesses". Mitt. metallurg. Labor. techn. Inst. Tomsk, Metallurgie 9 (1912) S. 545.

11) C. Rammelsberg: „Vorlesung über die Schwefelungsstufen des Eisens und des Schwefeleisens der Meteoriten in der Gesamtsitzung der Akademie vom 18. Dez. 1882". Ber. d. Berliner Akademie 1862 S. 683.

12) E. T. Allen, J. L. Crenshaw und J. Johnston: „Mineral Sulphides of Iron". Amer. J. Sci. 33 (1912) S. 169.

13) E. T. Allen, J. L. Crenshaw und J. Johnston: „Die mineralischen Eisensulfide". Z. anorg. allg. Chem. 76 (1912) S. 169.

Lebenslauf.

Ich wurde am 23. September 1902 zu Freising in Oberbayern als Sohn des Oberbürgermeisters Hofrat St. Bierner geboren. Dort besuchte ich die Elementarschule und anschließend das Humanistische Gymnasium Freising. Nach einer $^3/_4$-jährigen Unterbrechung meiner Gymnasialzeit, veranlaßt durch freiwilligen Heeresdienst, legte ich im April 1921 die Reifeprüfung ab. Vom S. S. 1921 bis S. S. 1928 studierte ich an der Universität München Physik, Mineralogie und als Hauptfach Chemie. Dort legte ich im S. S. 1925 mein erstes und im S. S. 1928 mein zweites Verbandsexamen ab. Meine Lehrer in München waren die Geheimräte Willstätter, Wien, Groth und Wieland und die Professoren Prandl, Hönigschmidt, Fajans, Schmidt, Kalb, Steinmetz. Im S. S. 1929 und W. S. 1929/30 war ich ordnungsgemäß an der Universität Münster immatrikuliert.